

## COPPER FOIL FOR PRINTED CIRCUIT

**Publication number:** JP10317159 (A)

**Publication date:** 1998-12-02

**Inventor(s):** TSUCHIDA KATSUYUKI; KUMAGAI MASASHI; OKAZAKI YOSHINORI +

**Applicant(s):** JAPAN ENERGY CORP; NIKKO GOULD FOIL KK +

**Classification:**


- **international:** **C23C22/00; H05K3/20;** (IPC1-7): C23C22/00; H05K3/20

- **European:**

**Application number:** JP19970147070 19970522

**Priority number(s):** JP19970147070 19970522

**Also published as:**

 JP3458050 (B2)

### Abstract of JP 10317159 (A)

**PROBLEM TO BE SOLVED:** To provide copper foil for printed circuits which may be greatly improved in an initial adhesive characteristic and is more particularly compensated in the decreased component of adhesive power by low profiling and/or lessening or omitting of a roughening treatment. **SOLUTION:** A film consisting of a coupling agent having at least  $\geq 1$  kinds of functional groups selected from an imidazole group, dialkyl amino group and pyridine group is formed on at least the roughened surface of the copper foil. A siloxane film is otherwise formed on at least the roughened surface of the copper foil a film consisting of the coupling agent having at least  $\geq 1$  kinds of the functional groups selected from the imidazole group, dialkyl amino group and pyridine group is formed on this siloxane film.

---

Data supplied from the *espacenet* database — Worldwide

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平10-317159

(43) 公開日 平成10年(1998)12月2日

(51) Int.Cl. <sup>6</sup>	識別記号	F I	
C 2 3 C 22/00		C 2 3 C 22/00	Z
H 0 5 K 3/20		H 0 5 K 3/20	Z

審査請求 未請求 請求項の数4 F D (全 15 頁)

(21) 出願番号 特願平9-147070

(22) 出願日 平成9年(1997)5月22日

(71) 出願人 000231109

株式会社ジャパンエナジー

東京都港区虎ノ門二丁目10番1号

(74) 上記1名の代理人 弁理士 藤吉 一夫

(71) 出願人 591007860

日鉱グールド・フォイル株式会社

東京都港区虎ノ門2丁目10番1号

(74) 上記1名の代理人 弁理士 並川 啓志

(72) 発明者 土田 克之

埼玉県戸田市新曽南三丁目17番35号 株式会社ジャパンエナジー内

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 印刷回路用銅箔

(57) 【要約】

【課題】 初期の接着特性の大幅な改善、特には、ロープロファイル化及び／又は粗化処理を軽減又は省略化することによる接着力低減分を補償することが出来る印刷回路用銅箔を提供する。

【解決手段】 銅箔の少なくとも粗化面にイミダゾール基、ジアルキルアミノ基、ピリジン基から選ばれる1種以上の官能基を有するカップリング剤から成る被膜を形成する、あるいは、銅箔の少なくとも粗化面にシロキサン被膜、該シロキサン被膜上にイミダゾール基、ジアルキルアミノ基、ピリジン基から選ばれる1種以上の官能基を有するカップリング剤から成る被膜を形成する。

## 【特許請求の範囲】

【請求項1】 銅箔の少なくとも粗化面にイミダゾール基、ジアルキルアミノ基、ピリジン基から選ばれる1種以上の官能基を有するカップリング剤から成る被膜が形成されていることを特徴とする印刷回路用銅箔。

【請求項2】 銅箔の少なくとも粗化面にシロキサン被膜、該シロキサン被膜上にイミダゾール基、ジアルキルアミノ基、ピリジン基から選ばれる1種以上の官能基を有するカップリング剤から成る被膜が形成されていることを特徴とする印刷回路用銅箔。

【請求項3】 前記銅箔の粗化面がロープロファイルであることを特徴とする請求項1乃至請求項2記載の印刷回路用銅箔。

【請求項4】 前記銅箔の粗化面が粗化処理を軽減又は省略したものであることを特徴とする請求項1乃至請求項3記載の印刷回路用銅箔。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、印刷回路用銅箔、特に、樹脂との接着性が改善された印刷回路用銅箔に関する。

## 【0002】

【従来の技術】電子機器用のプリント配線板は、銅箔と紙・フェノール樹脂含浸基材やガラスエポキシ樹脂含浸基材等を加熱、加圧して銅張積層板を作製した後、エッチングして回路網を形成し、これに半導体装置等の素子を搭載することにより作られる。これらの過程では、銅箔と樹脂基材との接着、加熱、酸やアルカリ溶液への浸漬、レジストインクの塗布、ハンダ付け等が行われるため、銅箔には、さまざまな性能が要求される。印刷回路用銅箔に関する品質要求は、樹脂基材と接着される面と非接着面とで異なり、それぞれに多くの方法が提唱されている。

【0003】銅箔には、圧延銅箔と電解銅箔があり、それによって表面処理方法は異なるが、プリント配線板用として使用される銅箔は、その接着強度などの観点から、大部分が電解銅箔である。電解銅箔は、チタン等から成る陰極円筒と、この陰極に相対して配置された陽極との間に硫酸酸性硫酸銅溶液から成る電解液を流し、陰極を回転させながら、陽極との間に電流を流し、陰極表面に銅を電着させた後、所定の厚さとなった電着箔を連続的に剥離して銅箔（生箔と呼ばれる）を製造することを基本とする。

【0004】その後、印刷回路用銅箔に対する品質要求の応じて、樹脂基材と接着される面（以下、粗化面と呼ぶ）と非接着面（以下、光沢面と呼ぶ）とでそれぞれに多くの処理がなされる。これはトリート処理（表面処理）と呼ばれる。電解銅箔の粗化面は、製造時点で凹凸を有しているが、基材との接着力（ピール強度）向上のため、銅及び酸化銅から成る0.2～0.3μmの微粒

子（粗化粒子とも呼ぶ）を付着させるのが一般的である。この微粒子は、電解銅箔の凸部を増強して、凹凸を一層大きくする。そして、この微粒子の脱落を防止するために、微粒子を覆って薄い銅めっき層を形成する場合もある。これらの処理を総称して、粗化処理と呼ばれている。次に、耐熱特性を持たせるために、例えば、黄銅又は亜鉛等から成る耐熱層を形成し、最後に運搬及び保管中の表面酸化を防止するため、浸漬又は電解クロメート処理、或いは、電解亜鉛・クロム処理等の防錆処理を施すことにより製品となる。

【0005】近年、プリント配線板の高密度化の要請が高まっており、これに伴うエッチング精度の向上に対応するため、粗化面には更に低い表面粗さRa（以下、ロープロファイルと呼ぶ）及び／又は粗化処理を軽減又は省略することも求められるようになって来ている。しかし、粗化面の表面粗さRa及び粗化処理は、一方では、樹脂基材との接着に当って、アンカー効果をもたらしているもので、粗化面に対するロープロファイル化及び／又は粗化処理を軽減又は省略化することと、接着力の向上とは二律背反の関係にあり、ロープロファイル化及び／又は粗化処理を軽減又は省略化することによるアンカー効果の接着強度低減分は、別の手段による接着力の向上で補償することが必要である。

【0006】接着力の向上の手段の一つとして、粗化面にシランカップリング剤を塗布する方法も多数提案されている（例えば、特公平2-19994号、特開昭63-183178号、特開平2-26097号）。又、銅箔とシランカップリング剤の反応性を向上させるため、前処理として金属アルコラート等の処理による銅箔表面への水酸基の付与（特開平5-230667号等）や銅箔上へのポリシロキサン膜の付与（特開平2-307294号）等を行うことも提案されている。これらにおいて、シランカップリング剤としては、ビニル基、メタクリル基、エポキシ基、アミノ基、メルカプト基、クロロプロピル基等の有機官能基を有する有機ケイ素化合物が用いられている。しかしながら、これらの汎用のシランカップリング剤は、主に耐湿性や耐熱性の様な耐環境性に対する接着特性は大幅に改善されるものの、初期の接着特性については、ロープロファイル化及び／又は粗化処理を軽減又は省略化することによるアンカー効果の低減分を十分に補償することが出来ないという問題点があった。

## 【0007】

【発明が解決しようとする課題】本発明は、上記の問題点を解決したもので、本発明の目的は、初期の接着特性の大幅な改善、特に、ロープロファイル化及び／又は粗化処理を軽減又は省略化することによる接着力低減分を補償することが出来る印刷回路用銅箔を提供することにある。

## 【0008】

【課題を解決するための手段】本発明者は、初期の接着特性を大幅に改善出来る印刷回路用銅箔について鋭意検討した結果、特定の官能基を持つカップリング剤を用いること及びシロキサン被膜上に特定の官能基を持つカップリング剤を用いることにより、初期の接着特性の大幅な改善、特には、ロープロファイル化及び／又は粗化処理を軽減又は省略化することによる接着力低減分を補償することが出来ることを見出した。

【0009】この知見に基づいて、本発明は、(1) 銅箔の少なくとも粗化面にイミダゾール基、ジアルキルアミノ基、ピリジン基から選ばれる1種以上の官能基を有するカップリング剤から成る被膜が形成されていることを特徴とする印刷回路用銅箔、(2) 銅箔の少なくとも粗化面にシロキサン被膜、該シロキサン被膜上にイミダゾール基、ジアルキルアミノ基、ピリジン基から選ばれる1種以上の官能基を有するカップリング剤から成る被膜が形成されていることを特徴とする印刷回路用銅箔、(3) 前記銅箔の粗化面がロープロファイルであるとを\*

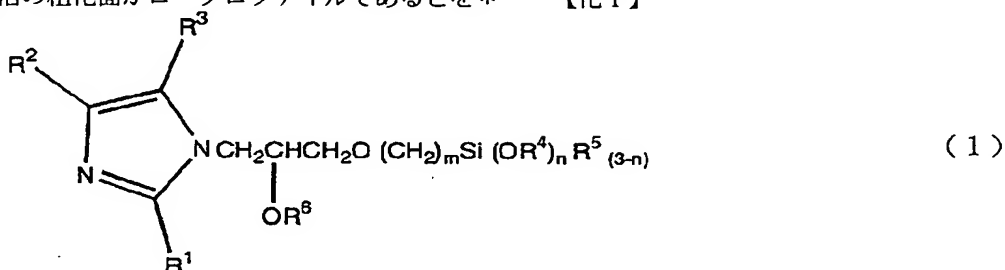
\* 特徴とする前記(1)乃至前記(2)記載の印刷回路用銅箔、(4) 前記銅箔の粗化面が粗化処理を軽減又は省略したものであることを特徴とする前記(1)乃至前記(3)記載の印刷回路用銅箔、を提供する。

【0010】

【発明の実施の形態】以下、本発明の実施の形態について、詳細に説明する。本発明で用いるカップリング剤としては、イミダゾール基、ジアルキルアミノ基、ピリジン基から選ばれる1種以上の官能基を有するものであれば、シラン系、チタネート系、アルミニウム系、ジルコニウム系等、特に限定されるものではないが、溶媒や水等の溶解性や取り扱い易さの点から、特にシラン系カップリング剤が好ましい。以下、シラン系カップリング剤を例に取り、説明するが、本発明はこれによって何ら限定されるものではない。

【0011】先ず、イミダゾール基を有するシラン系カップリング剤としては、

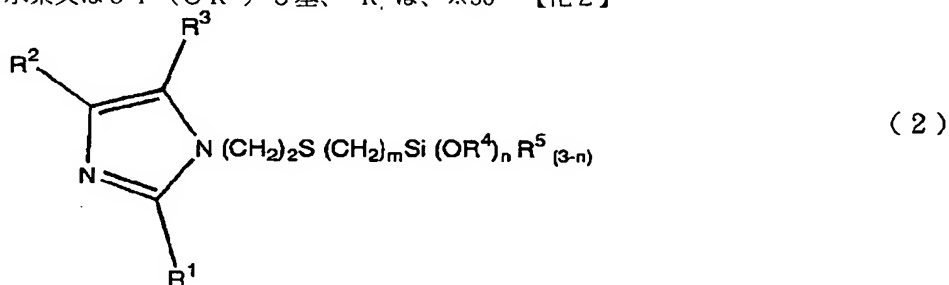
【化1】



(ただし、 $R^1$ 、 $R^2$ 、 $R^3$ は、アルキル基、ビニル基、フェニル基又はベンジル基であり、 $R^4$ は、アルキル基、アルコキシアルキル基であり、 $R^5$ は、アルキル基であり、 $R^6$ は、水素又はSi( $OR^7$ )<sub>3</sub>基、 $R^7$ は、※30

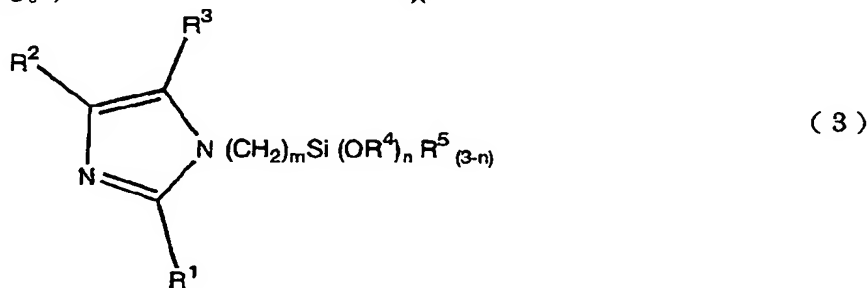
※アルキル基であり、 $m$ は1~10、 $n$ は1~3の整数を示す。なお、 $R^2$ 、 $R^3$ は、結合してベンゼン環になっても良い。この場合はベンズイミダゾールとなる。)

【化2】



(ただし、 $R^1$ 、 $R^2$ 、 $R^3$ 、 $R^4$ 、 $R^5$ 、 $m$ 、 $n$ は、一般 40★【化3】式(1)と同義である。)

★



(4)

特開平10-317159

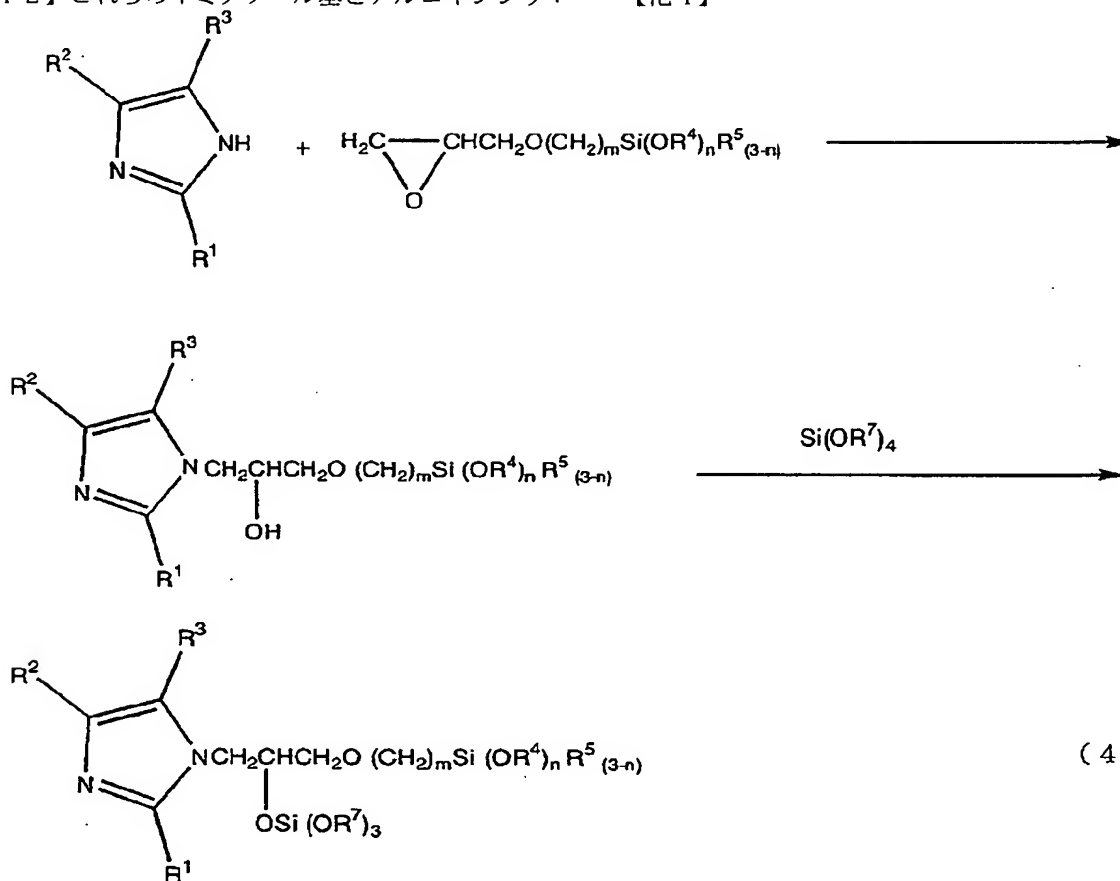
6

(ただし、 $R^1$ 、 $R^2$ 、 $R^3$ 、 $R^4$ 、 $R^5$ 、 $m$ 、 $n$ は、一般式(1)と同義である。)

\*ル基を一分子中に有するシラン系カップリング剤は、以下の反応式に従って合成することが出来る。

【0012】これらのイミダゾール基とアルコキシシリ\*

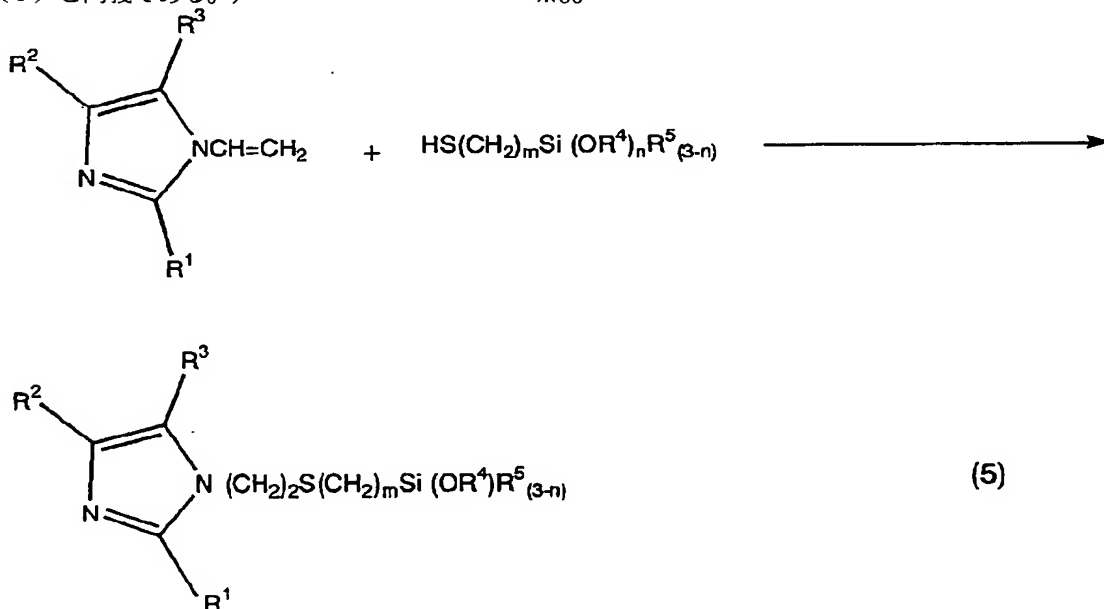
【化4】



(4)

(ただし、 $R^1$ 、 $R^2$ 、 $R^3$ 、 $R^4$ 、 $R^5$ 、 $R^7$ 、 $m$ 、 $n$ は、一般式(1)と同義である。)

※【化5】  
※30

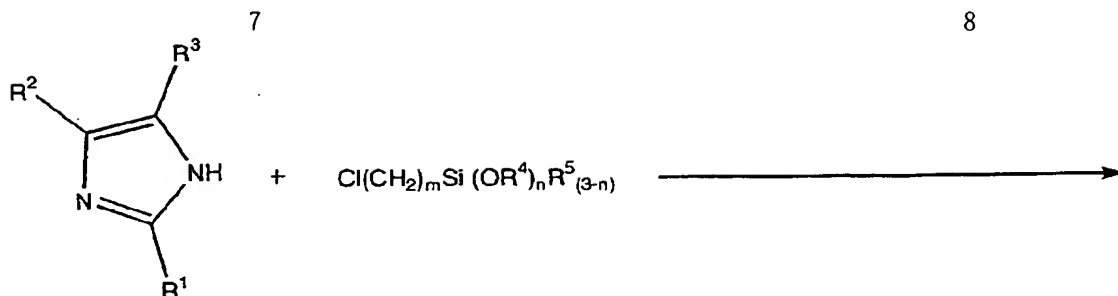


(5)

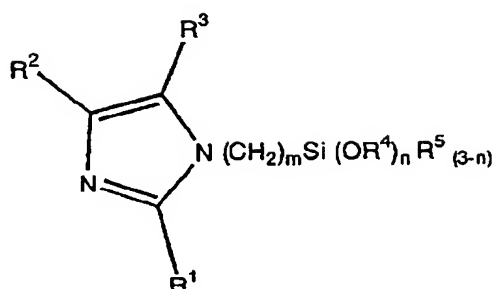
(ただし、 $R^1$ 、 $R^2$ 、 $R^3$ 、 $R^4$ 、 $R^5$ 、 $m$ 、 $n$ は、一般式(2)と同義である。)

【化6】

(5)

特開平10-317159  
8

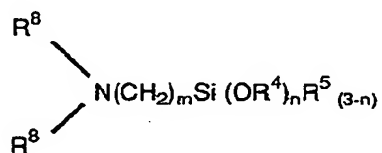
(6)



(ただし、 $\text{R}^1$ 、 $\text{R}^2$ 、 $\text{R}^3$ 、 $\text{R}^4$ 、 $\text{R}^5$ 、 $m$ 、 $n$ は、一般式(3)と同義である。) \*カップリング剤としては、

20 【化7】

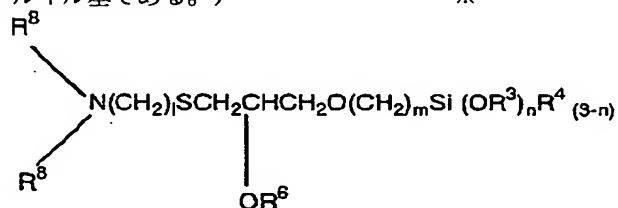
【0013】又、ジアルキルアミノ基を有するシラン系\*



(7)

(ただし、 $\text{R}^4$ 、 $\text{R}^5$ 、 $m$ 、 $n$ は、一般式(1)と同義であり、 $\text{R}^8$ はアルキル基である。) ※

※

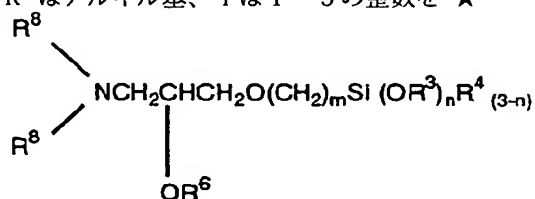


(8)

(ただし、 $\text{R}^3$ 、 $\text{R}^4$ 、 $\text{R}^6$ 、 $m$ 、 $n$ は、一般式(1)と同義であり、 $\text{R}^8$ はアルキル基、 $l$ は1~5の整数を★示す。) ★

★示す。)

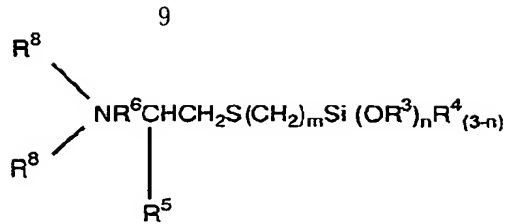
【化9】



(9)

(ただし、 $\text{R}^3$ 、 $\text{R}^4$ 、 $\text{R}^6$ 、 $m$ 、 $n$ は、一般式(1)と同義であり、 $\text{R}^8$ はアルキル基である。) 【化10】

【化10】

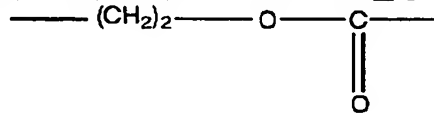


(10)

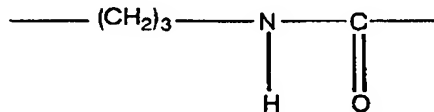
(ただし、 $\text{R}^3$ 、 $\text{R}^4$ 、 $m$ 、 $n$ は、一般式(1)と同義 \* 表す。) \* 表す。  
であり、 $\text{R}^6$ はアルキル基、 $\text{R}^5$ は水素又はアルキル基、  
 $\text{R}^6$ は、下記一般式(31)で表されるいずれかの基を \*

【化31】

又は



(31)

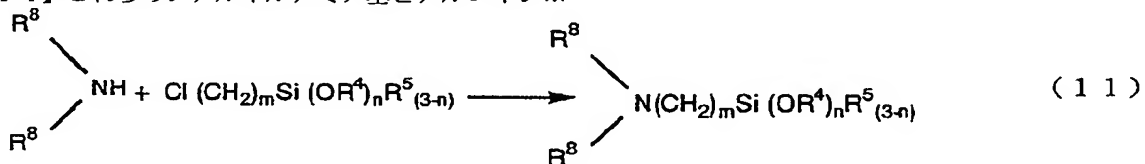


等が挙げられる。なお、 $\text{R}^8$ のアルキル基は、樹脂の硬化促進剤として、立体障害が少ない方が良好であるため、メチル基が特に好ましい。

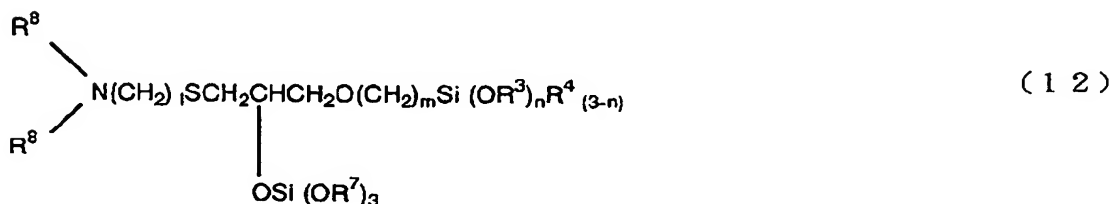
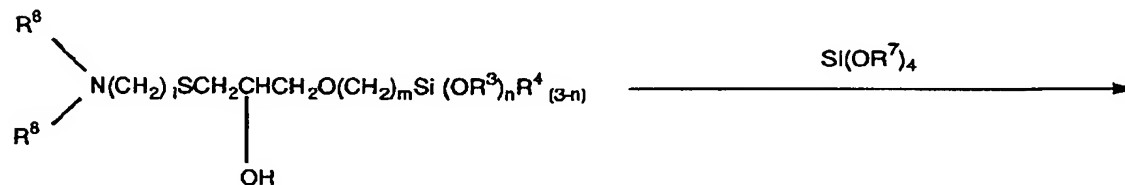
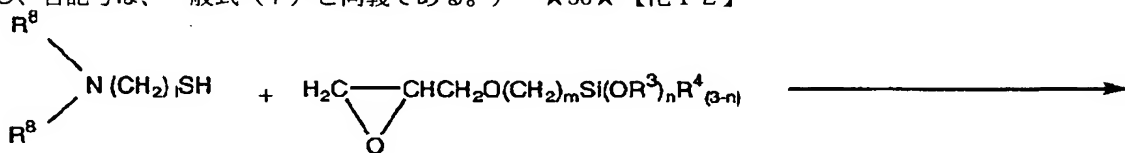
20※シリル基を一分子中に有するシラン系カップリング剤は、以下の反応式に従って合成することが出来る。

【化11】

【0014】これらのジアルキルアミノ基とアルコキシ※

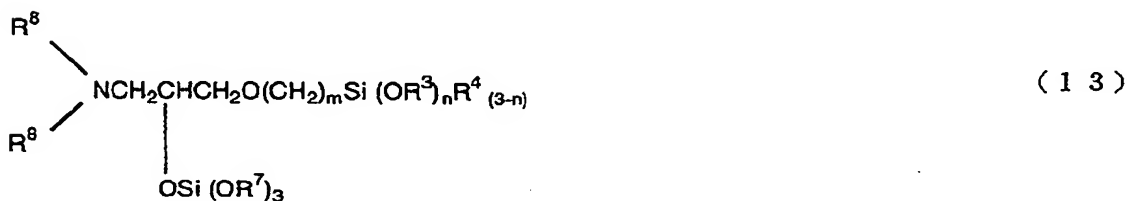
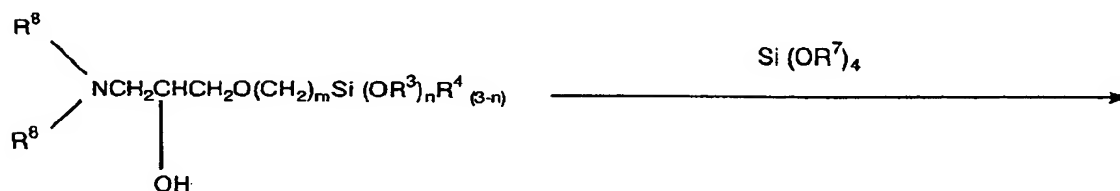
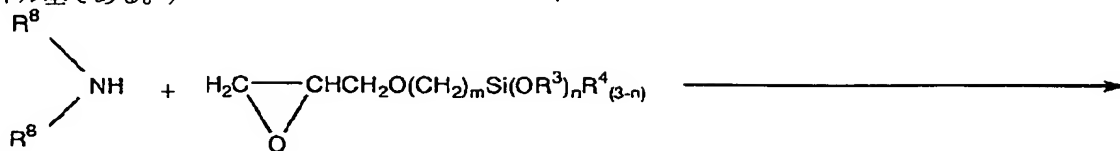


(ただし、各記号は、一般式(7)と同義である。) ★30★ 【化12】

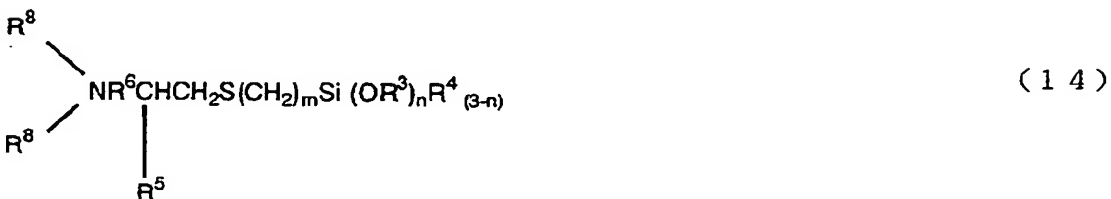
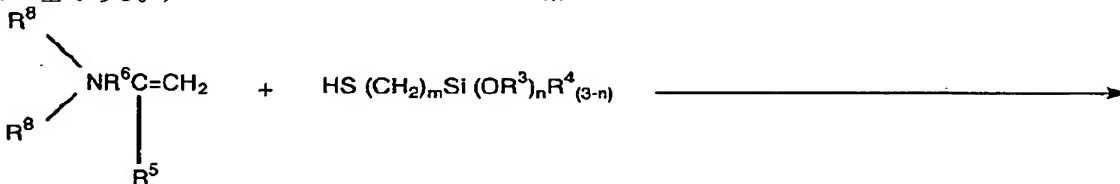


11

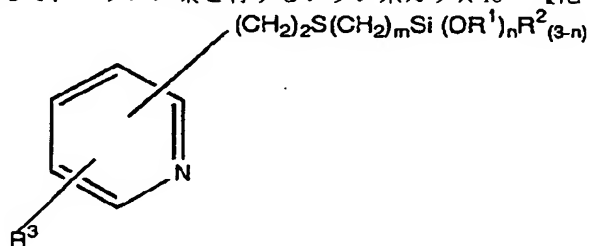
(ただし、各記号は、一般式(8)と同義であり、 $R^7$  \* 【化13】  
はアルキル基である。)



(ただし、各記号は、一般式(9)と同義であり、 $R^7$  ※ 【化14】  
はアルキル基である。)



(ただし、各記号は、一般式(10)と同義である。) ★プリング剤としては、  
【0015】そして、ピリジン環を有するシラン系カッ★40 【化15】



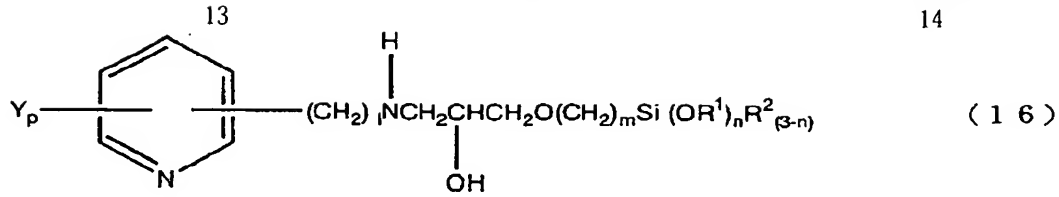
(15)

(ただし、 $R^1$ 、 $R^2$ は、アルキル基、 $R^3$ は、水素又は  
炭素数1~5のアルキル基、 $m$ は1~5、 $n$ は1~3の

整数を示す。)

【化16】

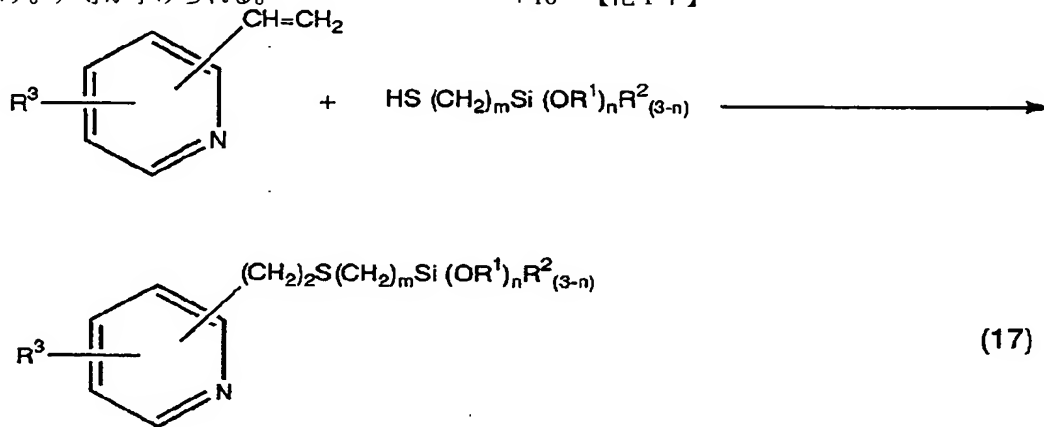




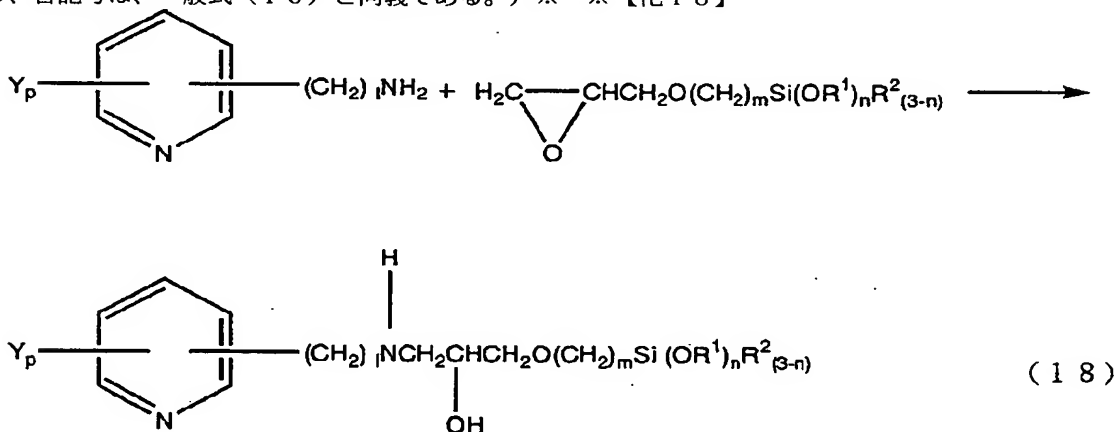
(ただし、Yは、水素、アルキル基、アルコキシ基、ハロゲン及び水酸基を示し、 $\text{R}^1$ 、 $\text{R}^2$ は、アルキル基、 $l$ は0~5、 $m$ は1~10、 $n$ は1~3、 $p$ は1~4の整数を示す。)等が挙げられる。

\*【0016】これらのピリジン環とアルコキシシリル基を一分子中に有するシラン系カップリング剤は、以下の反応式に従って合成することが出来る。

\*10 【化17】



(ただし、各記号は、一般式(15)と同義である。) ※ ※ 【化18】



(ただし、各記号は、一般式(16)と同義である。)

【0017】これらのイミダゾール基、ジアルキルアミノ基、ピリジン基を有するシラン系カップリング剤のうち、アルコキシシリル基の数が多いほど銅箔又はシロキサン被膜との反応性が向上するため、上記シラン系カップリング剤の $n$ の値は2又は3がより好ましい。又、目的に応じ、イミダゾール基、ジアルキルアミノ基、ピリジン基を有するシラン系カップリング剤の1種又は2種以上を混合して使用してもよい。

【0018】銅箔又はシロキサン被膜を形成した銅箔に対するイミダゾール基、ジアルキルアミノ基、ピリジン基から選ばれる1種以上の官能基を有するカップリング剤の表面処理方法としては、これらのカップリング剤をそのまま塗布してもよいが、水、メタノール、エタノール、アセトン、酢酸エチル、トルエン等の溶剤で0.0

0.1~2.0重量%になるように希釈して噴霧するか、この液に銅箔を浸漬させる方法で塗布することが簡便で好ましい。なお、イミダゾール基、ジアルキルアミノ基、ピリジン基から選ばれる1種以上の官能基を有するカップリング剤で処理した後に、自然乾燥しても本発明の効果を十分に発揮するが、銅箔又はシロキサン被膜との結合を強固にするために乾燥を行うことが好ましい。乾燥は、ドライヤー等の熱風で十分であるが、80℃~150℃で1~10分乾燥することがより好ましい。

【0019】なお、イミダゾール基、ジアルキルアミノ基、ピリジン基から選ばれる1種以上の官能基を有するカップリング剤は、単独で使用してもよいが、他のカップリング剤、防錆剤、効果促進剤、硬化剤等の添加剤と混合して使用してもよい。

【0020】本発明の第2の特徴であるシロキサン被膜

は、水洗した後に単分子以上の被膜が形成していれば本発明の効果を十分に発揮する。シロキサン被膜の形成方法は、ケイ酸塩又はテトラアルコキシシラン等のケイ素化合物を水又はメタノール、エタノール、アセトン、酢酸エチル、トルエン等の溶剤で0.001～20重量%になるように希釈して噴霧するか、この液に銅箔を浸漬させる方法で塗布することが好ましい。処理温度は室温～100℃であれば本発明の効果を十分発揮する。

【0021】ケイ酸塩溶液で処理する場合、ケイ酸塩溶液でそのまま処理してもよいが、ケイ酸に含まれている金属を取り除くために、有機溶剤でケイ酸を抽出するか、イオン交換樹脂で処理するか、或いは、ケイ酸塩溶液で処理した後、水洗することが好ましい。水洗する場合には、水洗前に銅箔とシロキサン被膜が強固に結合している必要があり、処理溶液の温度を高くするか、クロム酸、塩酸等の酸をケイ酸塩溶液中に少量添加するか、又は乾燥することが好ましい。処理温度は、例えば、水溶液の場合には60℃以上であればよい。又、クロム酸の添加は、ケイ酸塩がゲル化しないように添加する必要があり、例えば、二ケイ酸ナトリウム1gに対してクロム酸0.13g以下である必要がある。乾燥は、ドライヤー等の熱風で行っても十分であるが、80℃～150℃で1～10分乾燥することがより好ましい。

【0022】テトラアルコキシシラン溶液で処理する場合、その溶媒は水でも有機溶剤でも本発明の効果を十分発揮するが、シロキサン被膜を形成するには、テトラアルコキシシランが加水分解し、縮合する必要があり、有機溶剤の場合は、少量の水、塩酸、酢酸水溶液等を添加することが好ましい。添加量は、テトラアルコキシシラン1モルに対して水2モル以上添加することが好ましい。又、水溶液の場合にも加水分解及び縮合が速やかに起こるように塩酸、酢酸等の酸を少量添加した方が好ましい。添加量としては、水溶液1gに対して、0.1Nの酢酸や塩酸を1滴添加すれば十分である。又、銅箔上でのシロキサン被膜を強固にするためにテトラアルコキシシラン溶液で処理した後に、乾燥を行うとよい。乾燥は、ドライヤー等の熱風で行っても十分であるが、80℃～150℃で1～10分乾燥することがより好ましい。

【0023】なお、本発明のシロキサン被膜中に有機基を導入すると疎水性が向上し、沸騰水浸漬後のピール強度が向上する。有機基の導入は、ケイ酸塩又はテトラアルコキシシラン等のケイ素化合物溶液中有機化合物を添加することが簡便で好ましい。有機化合物としては、シラノール基と反応性が高いシランカップリング剤が特に好ましい。シランカップリング剤としては、ビニル基、メタクリル基、エポキシ基、アミノ基、メルカプト基、クロロプロピル基等の有機官能基を有する有機ケイ素化合物又はアルキル基を有する有機ケイ素化合物である。ただし、シランカップリング剤を多く添加し、疎水

性が向上し過ぎると、その後のイミダゾール基、ジアルキルアミノ基、ピリジン基から選ばれる1種以上の官能基を有するカップリング剤がシロキサン被膜に吸着しにくくなり、接着性が十分得られない。これらの有機化合物の添加量は、使用する有機化合物により異なるが、例えば、テトラエトキシシランの場合は、テトラエトキシシラン1gに対して0.1～1.0g程度が好ましい。

【0024】又、上記シロキサン被膜を形成する前に銅箔を酸洗するとシロキサン被膜の銅箔への付着性が向上し、接着特性が向上する。使用する酸としては、リンゴ酸、酢酸、琥珀酸等の有機酸、或いは、塩酸、硫酸、クロム酸等の無機酸でもよい。又、水道水中の不純物であるケイ酸塩でも、銅箔上にシロキサン被膜が十分に形成される。この場合には、沸騰させた水道水中に5分以上浸漬すればよい。

【0025】本発明で使用される銅箔は、電解銅箔或いは圧延銅箔のいずれでもよいが、ロープロファイル用の銅箔においても本発明の処理により、通常の銅箔と同程度の接着強度が得られるため、特に、ロープロファイル用の銅箔に適している。なお、本発明において、「ロープロファイル」とは、例えば、35μmの厚さの銅箔の場合、表面粗さRaが0.9μm以下のものをいう。そして、本発明が適用されるのは、基本的に粗化面であるが、目的に応じて光沢面に処理することも出来る。又、本発明で使用される銅箔は、銅箔の少なくとも粗化面に予め粗化処理を施した後、亜鉛、黄銅、ニッケルなどの耐熱バリアー層、更にクロメート、亜鉛-クロム処理などの防錆処理が施してあるものが好ましい。

【0026】ただし、本発明による表面処理を銅箔に施せば、粗化処理を軽減又は省略しても接着強度はさほど低下しないため、エッチング残の低減や製造コストの点から、粗化処理を軽減又は省略したものでもよい。なお、本発明において、「粗化処理を軽減する」とは、通常の粗化処理を100%とした場合に、例えば、90%とか50%、すなわち、100%未満の処理しか行わないことを意味する。更に具体的にいうと、粗化処理時の時間を短くする、或いは、電流密度を下げる、すなわち、粗化粒子付着量を少なくすることを意味する。一方、「粗化処理を省略する」とは、粗化処理を全く行わないことを意味する。

【0027】前記の粗化処理及び耐熱バリアー層を形成するための電解条件等の一例を参考までに記載するが、これによって本発明が何ら制限を受けるものではない。

#### 粗化処理(粗化粒子の付与)

Cu: 10～50g/l

H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>: 50～150g/l

温度: 20～40℃

電流密度: 10～100A/dm<sup>2</sup>

時間: 1～5秒

黄銅(Cu-Zn)めっき

17

NaCN: 10~30 g/l  
 NaOH: 40~100 g/l  
 CuCN: 60~120 g/l  
 Zn(CN)<sub>2</sub>: 1~10 g/l  
 pH: 10~13  
 温度: 60~80℃  
 電流密度: 1~10 A/dm<sup>2</sup>  
 時間: 1~10秒

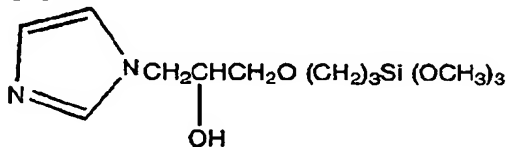
【0028】この後、前記被覆層を形成した銅箔の酸化防止のため、該銅箔の少なくとも粗化面に、防錆層を形成する。防錆層の形成方法としては、公知のものは全て本発明に適用することができるが、好ましくは、浸漬又は電解クロメート処理によるクロム酸化物、或いは、電解クロム・亜鉛処理によるクロム酸化物と亜鉛若しくは酸化亜鉛との混合物からなる防錆層を形成する。前記防錆層を形成するための電解条件等の一例を参考までに以下に記載する。

【0029】浸漬クロメート処理

K<sub>2</sub>Cr<sub>2</sub>O<sub>7</sub>: 1~5 g/l  
 pH: 2.5~4.5  
 温度: 40~60℃  
 時間: 3~8秒

電解クロメート処理

K<sub>2</sub>Cr<sub>2</sub>O<sub>7</sub>: 0.2~20 g/l  
 酸: 燐酸、硫酸、有機酸  
 pH: 1.0~3.5  
 温度: 20~40℃



上記表面処理した銅箔をガラス基材エポキシ樹脂が含浸されたプリプレグと加熱プレスし、銅張積層板を作製した。この銅張積層板をJIS 6481に規定する方法により常態ピール強度を測定した。その結果を図1に示す。

【0032】どちらのロープロファイル用銅箔においても、ImSiを高濃度化するにつれて、常態ピール強度が向上することが判る。

【0033】

【実施例2】日鉱ゲールドフォイル(株)製JTCS箔(高温伸び箔、粗化面の表面粗さRa: 1.23 μm、箔厚: 35 μm)及びJTCS箔の粗化処理の電流値を通常の90%、81%、65%、42%、0%(粗化処理無し)とし、銅箔を作製した。これらの銅箔の表面粗さRaを表面粗さ計で測定した結果を図2に示す。電流値を低くするにつれ表面粗さRaが、小さくなっていることが判る。

【0034】これらの銅箔(サイズ: 25 cm×25 cm

18

\* 電流密度: 0.1~5 A/dm<sup>2</sup>

時間: 0.5~8秒

電解クロム・亜鉛処理

K<sub>2</sub>Cr<sub>2</sub>O<sub>7</sub> (Na<sub>2</sub>Cr<sub>2</sub>O<sub>7</sub> 或いは CrO<sub>3</sub>): 2~10 g/l  
 NaOH 或いは KOH: 10~50 g/l  
 ZnO 或いは ZnSO<sub>4</sub>·7H<sub>2</sub>O: 0.05~10 g/l  
 pH: 7~13  
 温度: 20~80℃  
 電流密度: 0.05~5 A/dm<sup>2</sup>  
 時間: 5~30秒

【0030】

【実施例】以下、本発明の実施例を呈示する。

【実施例1】

【0031】日鉱ゲールドフォイル(株)製JTCLP箔(ロープロファイル箔、粗化面の表面粗さRa: 0.88 μm、箔厚: 35 μm、サイズ: 25 cm×25 cm)、又は、JTCLAM箔(高抗張力、高高温伸び、ロープロファイル箔、粗化面の表面粗さRa: 0.81 μm、箔厚: 35 μm、サイズ: 25 cm×25 cm)の粗化面に各種濃度の下記一般式(19)で表わされるイミダゾールシラン(以下、ImSiと呼ぶ)水溶液(酢酸でpH5に調整)をそれぞれ塗布し、100℃、5分間乾燥した。

【化19】

(19)

m)に0.6容量%のテトラエトキシシラン(以下、TEOSと呼ぶ)水溶液(酢酸でpH5に調整)を塗布し、100℃、5分間乾燥し、ポリシロキサン被膜を形成した後、1.5重量%のImSi水溶液(酢酸でpH5に調整)を塗布し、100℃、5分間乾燥した。上記表面処理した銅箔を実施例1と同じ方法により、銅張積層板を作製し、常態ピール強度を測定した。その結果を図3に示す。比較のため、表面処理を行わないもの、及び0.4%γ-グリシドキシプロピルトリメトキシシラン(以下、エポキシシランと呼ぶ)水溶液で処理した銅箔についても同様の方法で接着性を試験した。その結果も図3に併せて示した。

【0035】これから明らかなように、実施例は比較例に比べて接着性が優れること、又、粗化処理を省略した銅箔でも通常の粗化処理を行った未処理又は0.4重量%エポキシシランで処理した銅箔(粗化処理電流が100%)よりも高いピール強度を示すことが判る。

【0036】

【実施例3】実施例2と同様に処理した、粗化処理を省略したJ T C S箔と実施例2の0.6容量% T E O S水溶液を0.6容量% T E O S / 0.2容量%エポキシシラン混合溶液に変えて処理した、粗化処理を省略したJ T C S箔を作製した。これら2種類の銅箔を用いて実施例1と同様の方法で銅張積層板を作製した後、常態ピール強度及び煮沸後ピール強度を測定した。煮沸後ピール強度は、銅箔側をエッチングして0.2mm幅回路×\*

\*10本を形成し、沸騰水に2時間浸漬後ピール強度を測定し、煮沸処理前ピール強度に対する劣化率(%)を求めた。その結果を表1に示す。又、比較として、未処理及び0.4容量%エポキシシラン水溶液で処理した、粗化処理を省略したJ T C S箔も表1に併せて示した。

【0037】

【表1】

処 理 剤	常態ピール強度 (K g / c m)	煮沸後劣化率 (%)
0.6% T E O S → 1.5% I m S i (実施例2)	1.88	60.7
0.6% T E O S / 0.2%エポキシシラン → 1.5% I m S i (実施例3)	1.99	18.7
0.4%エポキシシラン (比較例)	1.54	46.8
未 処 理 (比較例)	1.48	81.0

【0038】以上の結果より、シロキサン被膜中にエポキシ基を導入することにより、常態ピールが良好であり、煮沸後のピール強度が大幅に改善されることが判る。

【0039】

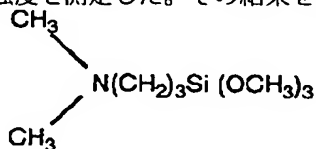
【実施例4】日鉱ゲールドフォイル(株)製J T C S箔の粗化処理を省略した銅箔(25cm×25cm)を4重量%ニケイ酸ナトリウム水溶液(80℃)で処理した後、水洗を行うことによって、シロキサン被膜を形成した後、1.5重量% I m S i 溶液(酢酸でpH5に調整)を塗布し、100℃、5分間乾燥した。この表面処理した銅箔を実施例1と同様の方法で銅張積層板を作製した後、常態ピール強度を測定した。その結果を表2に示す。

【0040】

【実施例5】実施例4の4重量%ニケイ酸ナトリウム水溶液(80℃)を0.5重量%クロム酸/4重量%ニケイ酸ナトリウム水溶液(80℃)に変えた以外は、同様に表面処理し、常態ピール強度を測定した。その結果を表2に示す。

【0041】

【実施例6】実施例5の0.5重量%クロム酸/4重量%ニケイ酸ナトリウム水溶液(80℃)処理の前に銅箔をpH2.5の硫酸で洗浄した以外は、同様に表面処理し、常態ピール強度を測定した。その結果を表2に併せ※40



【0046】

【実施例9】実施例1の1.5重量% I m S i 水溶液処理を、濃度1.5重量%の下記一般式(21)で表わされる化合物水溶液に変えた以外は同様の処理を行い、常

※で示す。

【0042】

【実施例7】実施例4の4重量%ニケイ酸ナトリウム水溶液(80℃)を沸騰した水道水中に1時間浸漬処理した以外は、同様に表面処理し、常態ピール強度を測定した。その結果を表2に併せて示す。

【0043】

【比較例】比較例として、未処理及び0.4容量%エポキシシラン水溶液で処理した、粗化処理を省略したJ T C S箔も表2に併せて示した。

【0044】

【表2】

	常態ピール強度 (K g / c m)
実 施 例 4	1.95
実 施 例 5	2.03
実 施 例 6	2.04
実 施 例 7	1.86
比 較 例 (未処理)	1.48
比較例 (エポキシシラン処理)	1.54

【0045】

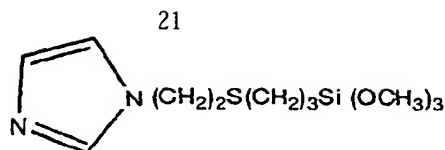
【実施例8】実施例1の1.5重量% I m S i 水溶液処理を、濃度1.5容量%の下記一般式(20)で表わされる化合物水溶液に変えた以外は同様の処理を行い、常態ピール強度を測定した。その結果を表3に示す。

【化20】

(20)

態ピール強度を測定した。その結果を表3に併せて示す。

【化21】



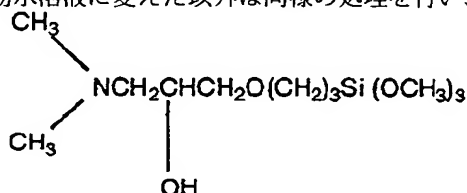
( 2 1 )

【0047】

【実施例 10】実施例 1 の 1.5 重量% ImSi 水溶液  
処理を、濃度 1.5 重量% の下記一般式 (22) で表わ  
される化合物水溶液に変えた以外は同様の処理を行い、\*

\* 常態ピール強度を測定した。その結果を表3に併せて示す。

【化 2 2】



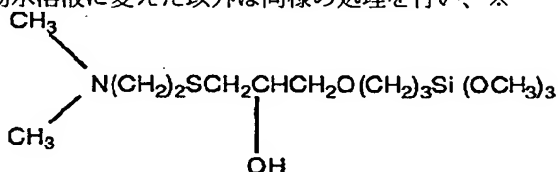
( 2 2 )

【0048】

【実施例 11】実施例 1 の 1.5 重量% ImSi 水溶液  
処理を、濃度 1.5 重量% の下記一般式 (23) で表わ  
される化合物水溶液に変えた以外は同様の処理を行い、※

※常態ピール強度を測定した。その結果を表3に併せて示す。

【化23】



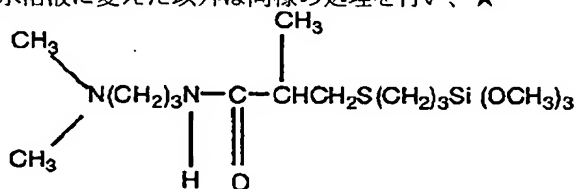
( 2 3 )

【0049】

【実施例 12】実施例 1 の 1.5 重量% ImSi 水溶液  
処理を、濃度 1.5 重量% の下記一般式 (24) で表わ  
される化合物水溶液に変えた以外は同様の処理を行い、★

★常態ピール強度を測定した。その結果を表3に併せて示す。

【化 2 4】



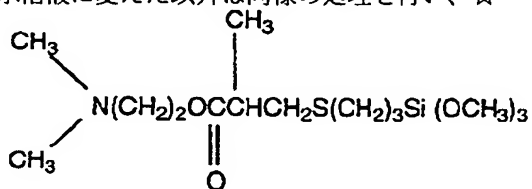
( 2 4 )

【0 0 5 0】

【実施例 13】実施例 1 の 1.5 重量% ImSi 水溶液  
処理を、濃度 1.5 重量% の下記一般式 (25) で表わ  
される化合物水溶液に変えた以外は同様の処理を行い、☆

☆常態ピール強度を測定した。その結果を表3に併せて示す。

【化 2 5】



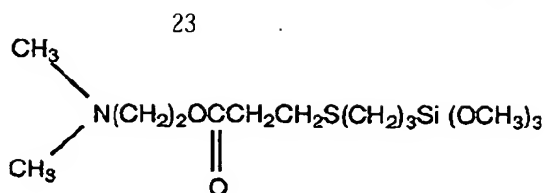
( 2 5 )

【0051】

【実施例 14】実施例 1 の 1.5 重量% ImSi 水溶液処理を、濃度 1.5 重量% の下記一般式 (26) で表わされる化合物水溶液に変えた以外は同様の処理を行い、

常態ピール強度を測定した。その結果を表3に併せて示す。

【化26】



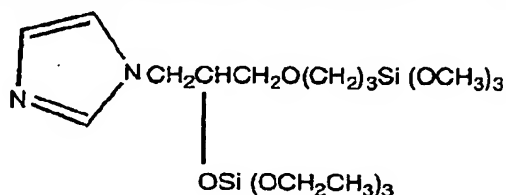
(26)

【0052】

【実施例15】実施例1の1.5重量% ImSi水溶液処理を、濃度1.5重量%の下記一般式(27)で表わされる化合物水溶液に変えた以外は同様の処理を行い、\*10

\* 常態ピール強度を測定した。その結果を表3に併せて示す。

【化27】



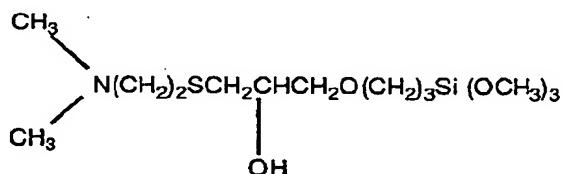
(27)

【0053】

【実施例16】実施例1の1.5重量% ImSi水溶液処理を、濃度1.5重量%の下記一般式(23)で表わされる化合物と0.4% γ-グリシドキシプロピルトリ※20

※ メトキシシランの混合水溶液に変えた以外は同様の処理を行い、常態ピール強度を測定した。その結果を表3に併せて示す。

【化28】



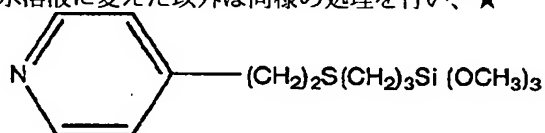
(28)

【0054】

【実施例17】実施例1の1.5重量% ImSi水溶液処理を、濃度1.5重量%の下記一般式(29)で表わされる化合物水溶液に変えた以外は同様の処理を行い、★

★ 常態ピール強度を測定した。その結果を表3に併せて示す。

【化29】



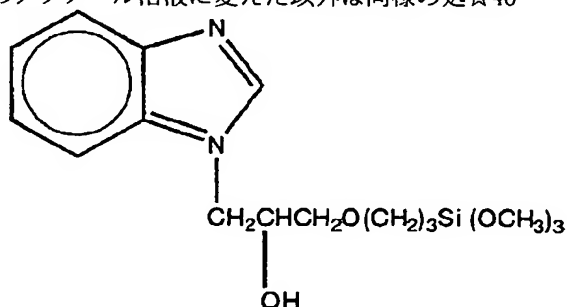
(29)

【0055】

【実施例18】実施例1の1.5重量% ImSi水溶液処理を、濃度1.5重量%の下記一般式(30)で表わされる化合物のメタノール溶液に変えた以外は同様の処☆40

☆ 理を行い、常態ピール強度を測定した。その結果を表3に併せて示す。

【化30】



(30)

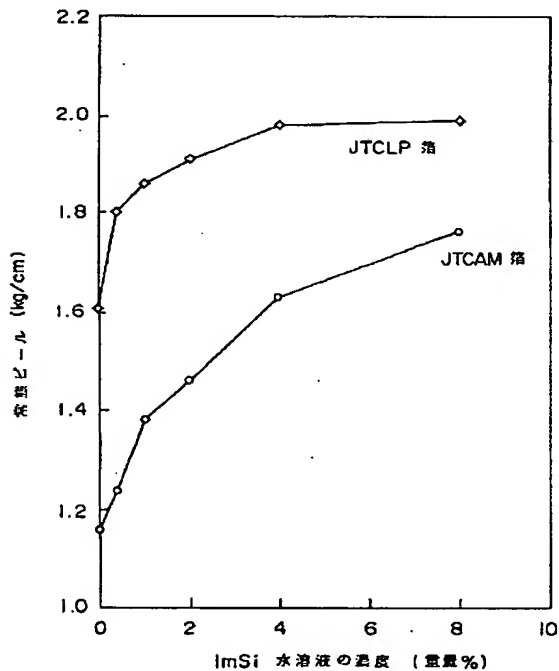
【0056】

		常態ピール強度 (Kg/cm)
実	施 例 8	2.01
実	施 例 9	2.03
実	施 例 10	2.07
実	施 例 11	2.00
実	施 例 12	1.95
実	施 例 13	1.77
実	施 例 14	1.88
実	施 例 15	1.95
実	施 例 16	1.95
実	施 例 17	1.78
実	施 例 18	1.91

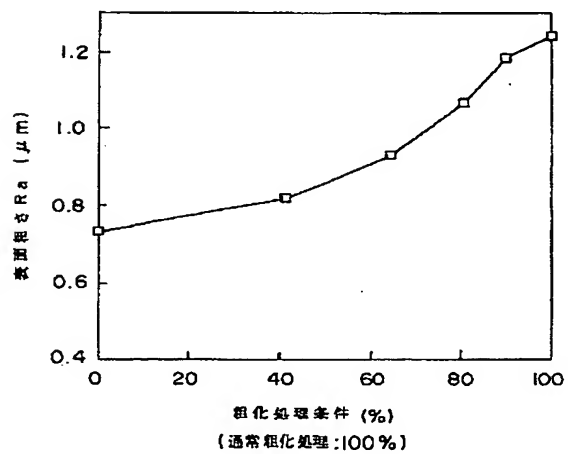
【0057】

【発明の効果】以上説明したように、本発明の印刷回路＊

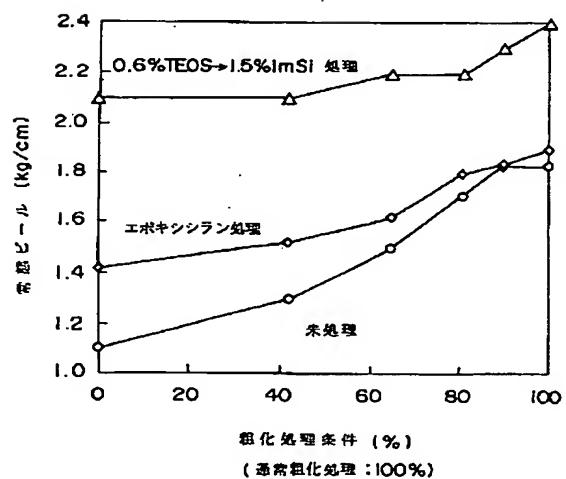
【図1】



【図2】



【図3】



(14)

特開平10-317159

＊用銅箔は、初期の接着特性が大幅に改善されており、特には、ロープロファイル化及び／又は粗化処理を軽減又は省略することによる接着力低減分を補償することが出来るものであり、斯界において、好適に用いることが出来る。

【図面の簡単な説明】

【図1】各種銅箔におけるImSi濃度とピール強度の関係を示す図面である。

【図2】種々の粗化処理条件で作製したJTCS箔の表面粗さを示す図面である。

【図3】種々の粗化処理条件で作製したJTCS箔における常態ピール強度を示す図面である。

フロントページの続き

(72)発明者 熊谷 正志  
埼玉県戸田市新曽南三丁目17番35号 株式  
会社ジャパンエナジー内

(72)発明者 岡崎 芳則  
茨城県日立市白銀町3丁目3番1号 日鉦  
グールド・フォイル株式会社日立工場内